

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 08005801

(43)Date of publication of application: 12.01.1996

(51)Int.Cl.

G02B 1/02  
// G03F 7/20

(21)Application number: 06134720

(71)Applicant:

NIKON CORP  
OYO KOKEN KOGYO KK

(22)Date of filing: 16.06.1994

(72)Inventor:

SAKUMA SHIGERU  
MIZUGAKI TSUTOMU  
SHIOZAWA MASAKI  
TAKANO SHUICHI  
NISHIKAWA HIDEMI

## (54) FLUORITE FOR PHOTOLITHOGRAPHY

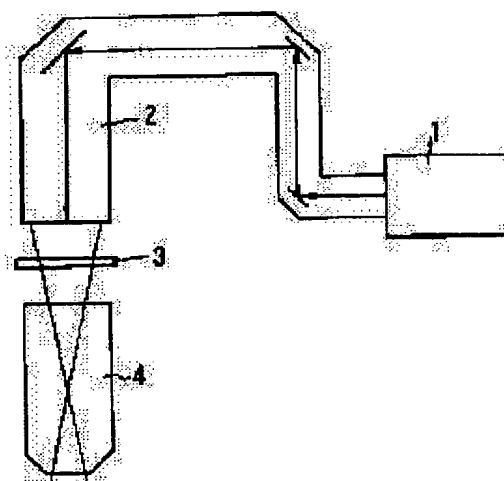
## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain sufficient imaging performance when fluorite is used as an optical member for photolithography, such as a stepper, by respectively specifying a refractive index difference, RMS of wave front aberration and optical path difference by double refraction.

**CONSTITUTION:** The fluorite for photolithography to be used in a specific wavelength band of . 350nm is so formed as to satisfy the following conditions:

Firstly, the refractive index  $\Delta n$  is .  $5 \times 10^{-6}$ .

Secondly, the value of the RMS (root-mean-square) of the wave front aberration is .  $0.015 \lambda$  after power component correction. Thirdly, the optical path difference by the double refracting power in any



direction of three coordinate directions is . 10nm/cm.

The optical system using quartz glass as a single blank for the optical system using a KrF excimer laser (248nm) as a light source 1 is most popularly used at

present as a projecting lens 4 for the photolithography. However, there is a significant effect in removing chromatic aberrations by building the fluorite into such optical system. The latitude of the monochromaticity of an exposure light source of the stepper is, therefore, widened by using this fluorite and the drastic cost reduction of the illumination system is attained.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

---

[MENU](#)

[SEARCH](#)

[INDEX](#)

[DETAIL](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-5801

(43)公開日 平成8年(1996)1月12日

(51)Int. Cl. <sup>s</sup>

G 0 2 B 1/02

// G 0 3 F 7/20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

5 2 1

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-134720

(22)出願日 平成6年(1994)6月16日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(71)出願人 593217890

応用光研工業株式会社

東京都福生市大字熊川1642番地26

(72)発明者 佐久間 繁

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式  
会社ニコン内

(72)発明者 水垣 勉

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式  
会社ニコン内

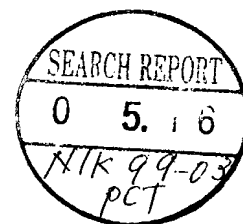
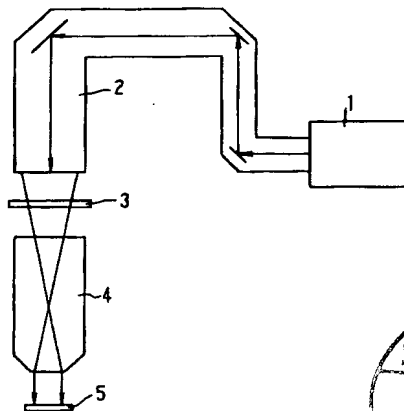
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光リソグラフィー用蛍石

(57)【要約】

【目的】 蛍石をステッパー等の光リソグラフィー用の光学部材として用いたときに十分な結像性能が得られるような蛍石を提供する。

【構成】 350nm以下の特定波長帯域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、屈折率差 $\Delta n$ が $5 \times 10^{-5}$ 以下とすることにより、光学系を組み立てたときの波面収差を小さくすることが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】350nm以下の特定波長帯域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、屈折率差 $\Delta n$ が $5 \times 10^{-3}$ 以下であることを特徴とする光リソグラフィー用蛍石。

【請求項2】350nm以下の特定波長帯域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、波面収差のRMS値がパワー成分補正後に $0.015\lambda$ 以下であることを特徴とする光リソグラフィー用蛍石。

【請求項3】350nm以下の特定波長帯域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、3座標方向のいずれの方向においても複屈折による光路差が $10\text{nm/cm}$ 以下である光リソグラフィー用蛍石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光リソグラフィー技術において350nm以下の特定波長帯域で、レンズ等の光学系に使用される光リソグラフィー用蛍石に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年におけるVLSIは、高集積化、高機能化が進行し、ウェハ上の微細加工技術が要求されている。その加工方法として、光リソグラフィーによる方法が一般的に行われている。このVLSIの中で、DRAMを例にあげればLSIからVLSIへと展開され1K、256K、1M、4M、16Mと容量が増大してゆくにつれ、その加工線幅がそれぞれ $10\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ と微細になっている。このため、光リソグラフィー技術の主流になっているステッパーの投影レンズには高い解像度と深い焦点深度が要求されている。

【0003】この解像度と焦点深度は、露光に使う光の波長とレンズのN. A. (開口数)によって決まる。細かいパターンほど回折光の角度が大きくなり、レンズのN. A. が大きくなければ回折光を取り込めなくなる。また、露光波長 $\lambda$ が短いほど同じパターンでの回折光の角度は小さくなり、従ってN. A. は小さくてよいことになる。

【0004】解像度と焦点深度は、次式のように表される。

$$\text{解像度} = k_1 \cdot \lambda / \text{N. A.}$$

$$\text{焦点深度} = k_2 \cdot \lambda / \text{N. A.}^2$$

(但し、 $k_1$ 、 $k_2$ は比例定数である。)

解像度を向上させるためには、N. A. を大きくするか、 $\lambda$ を短くするかどちらかであるが、上式からも明らかなように、 $\lambda$ を短くするほうが深度の点で有利である。

【0005】露光波長の短波長化はこうした技術の流れにより進んできている。350nm以下の波長になると、レンズ等の光学系に通常の光学ガラスを用いると透過率が低いいため、使用可能な光学材料は限定されてくる。蛍石は石英ガラスと共に透過率の優れた光学材料としてよく

知られている。また、この2つの光学材料を組み合わせることで色収差を補正することもできる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ステッパーの結像性能を向上させるために、光源の波長を350nm以下とし、350nm以下の特定波長帯域での光透過率が高いだけの従来の蛍石を用いて投影レンズを製作しても、ステッパーとして十分な結像性能は得られなかった。本発明は、従来の問題点を解決し、ステッパー等の光リソグラフィー用の光学部材として用いたときに十分な結像性能が得られるような蛍石を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、光リソグラフィー技術において、微細かつ鮮明な結像性能を得ることができる光リソグラフィー用蛍石について鋭意研究した結果、以下の3つの条件を満たす蛍石において十分な結像性能を得ることができた。従って、本発明は第1に、350nm以下の特定波長帯域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、屈折率差 $\Delta n$ が $5 \times 10^{-3}$ 以下であることを特徴とする光リソグラフィー用蛍石を提供する。ここで、屈折率差とは最大屈折率と最小屈折率との差である。

【0008】本発明は第2に、350nm以下の特定波長領域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、波面収差のRMS (2乗平均平方根) の値がパワー成分補正後に $0.015\lambda$ 以下であることを特徴とする光リソグラフィー用蛍石を提供する。本発明は第3に、350nm以下の特定波長領域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、3座標方向のいずれの方向においても複屈折による光路差が $10\text{nm/cm}$ 以下であることを特徴とする光リソグラフィー用蛍石を提供する。

【0009】なお、上記の3つの発明は独立した発明であり、いずれかの条件を満たす蛍石においても目的とする結像性能が得られるが、2つ以上の条件を満たせば、より満足のいく性能が得られることは言うまでもない。

## 【0010】

【作用】一般に蛍石といっても、原料の純度や結晶の育成方法によって品質はかなりのばらつきがある。解像度、焦点深度等の結像性能を向上させるためには、高品質の蛍石を用いることが考えられるが、一口に高品質と言っても結像性能と結びつく品質を見極めることは容易なことではない。

【0011】まず、本発明は第1に、測定領域内の屈折率の最大値と最小値との差 (屈折率のばらつき) を規定する。この値はPV値とも呼ばれ、 $\Delta n$ で表される。この値が小さいほど屈折率の均質性が良い蛍石であると考えられる。屈折率差 $\Delta n$ が $5 \times 10^{-3}$ 以下であることは、波面収差を小さくすることに効果的であり、結像性能の向上に大きく寄与すると考えられる。

【0012】また、本発明は第2に、波面収差のパワー

成分補正後のRMS（2乗平均平方根）の値を規定する。蛍石の屈折率分布を細かく見ると、パワー（2次）成分、アス成分、回転対称成分、傾斜成分、ランダム成分等に分離でき、それぞれが重なりあって全体の屈折率分布を作っている。そして、ここで述べた各成分が光学性能に及ぼす影響はそれぞれ異なっている。このため、同一のPV値の蛍石を使用して光学部材を製造しても、各成分の比率が異なれば、光学性能に差が出てしまう恐れがある。したがって、これらの要素を個別に考慮せず、単にPV値を一定値以下に抑えたのみでは、光リソグラフィー技術において微細かつ鮮明なパターンが得られない場合がある。

【0013】そこで、光学性能に直接影響を与える成分のみを表す波面収差のRMS値（パワー成分補正後）を規定することにより、より確実に光学性能を保証することが可能となる。パワー成分は、曲率半径の誤差と同一であり、レンズの曲率で補正も可能であるし、レンズの空気間隔でも容易に補正可能である。したがって、像質に直接影響を及ぼすパワー補正（除外）後の成分を問題にすべきである。

【0014】RMS（二乗平均平方根）値は、全測定点を用い計算されるため情報量が多く測定誤差の影響を受けにくく、統計処理も可能である。上限である0.015λは、パワー成分を除いた屈折率分布の各成分の影響により発生する諸収差を考慮してシミュレーションし、光リソグラフィー用光学部材の性能を発揮できる値として決定したものである。つまり、0.015λ以上であると収差が大きくなり、光学部材として適さない。

【0015】本発明は第3に、3座標方向の複屈折による光路差を規定する。レンズに複屈折があると、像が半径方向と光軸方向にそれぞれ2重になって現れるため好ましくない。複屈折がある蛍石光学部材をレンズとして使用すると、光源からの光は結晶中をいろいろな向きに進むため、3座標方向の複屈折を小さくする必要がある。本発明の光リソグラフィー用蛍石は、3座標方向のいずれの方向においても複屈折による光路差が10nm/cm以下であり、これにより、光学性能を損なうことのない光学部材が得られる。

【0016】

【実施例】ブリッジマン法（ストックバーガー法、ルツボ降下法ともいう）を用いて、温度条件、引き下げ速度等を精密に制御することにより、φ250mm、高さ300mmの蛍石単結晶を育成した。以下にその製造方法の一例を述べる。紫外ないし真空紫外域で使用する蛍石の場合、原料に天然の蛍石を使用することはなく、化学合成で作られた高純度原料を使用することが一般的である。原料は粉末のまま使用することも可能であるが、熔融したときの体積の減少が激しいため、半熔融品やその粉碎品を用いることが普通である。蛍石単結晶の育成装置の中に

上記原料を充填したルツボを置き、育成装置内を $10^{-5} \sim 10^{-6}$  Torrの真空雰囲気保つ。次に、育成装置内の温度を蛍石の融点以上（1390℃～1450℃）の温度まで上げ、原料を熔融する。結晶育成段階では、ルツボを引き下げるによりルツボの下部から徐々に結晶化させる。育成した結晶（インゴット）は、急冷をさけ、簡単な徐冷を行う。このままでは残留応力と歪が非常に大きいため、インゴットを熱処理する。

【0017】こうして得られたインゴットインゴットから{111}面が上下面となるようにφ200mm、厚さ50mmの試料を切り出した。この試料の屈折率差 $\Delta n$ は $3 \times 10^{-6}$ であった。さらにアニール工程を付加することにより、633nmのHe-Neレーザー光で波面収差を測定したところ、RMSが0.010λになった。この結晶の複屈折による光路差をHe-Neレーザー光で測定したところ、3座標方向ともに10nm/cm以下であった。

【0018】この蛍石を投影レンズの光学部材として用いて、図1に概略を示したような装置を製作したところ、線幅0.3μm程度の解像力が得られた。

20 【0019】

【発明の効果】光リソグラフィーの投影レンズとして、KrFエキシマレーザー（248nm）を光源としたものについては、現在、石英ガラスを単一素材として用いた光学系が主流である。しかし、この光学系に蛍石を組み入れることで色収差の除去に大変な効果がある。このため、本発明の光リソグラフィー用蛍石を用いることでステッパーの露光光源の単色性に許容度が広がり、照明系の大幅なコストダウンが実現できる。結像性能については、石英ガラスだけで光学系を組み立てた場合とほとんど差がなかった。さらに、より短波長のArFエキシマレーザー（193nm）を光源とした場合は、石英ガラスでは充分な光透過率を得ることは難しいため、本発明の光リソグラフィー用蛍石を単一素材として用いた光学系を構成することも考えられる。その場合でも充分な結像性能が保証できる。

30 【0020】よって、本発明によれば、ステッパーの投影レンズ等として充分な結像性能を持つ光リソグラフィー用蛍石が得られる。

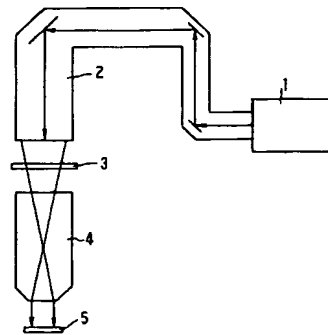
【図面の簡単な説明】

40 【図1】 本発明に係る光リソグラフィー用蛍石を用いて製造された投影レンズを組み込んだリソグラフィー装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1・・・レーザー光源
- 2・・・照明系光学系
- 3・・・レチクル
- 4・・・投影レンズ
- 5・・・ウエハー

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 塩澤 正樹  
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株  
式会社ニコン内

(72)発明者 高野 修一  
東京都福生市大字熊川1642番地26 応用光  
研工業株式会社内

(72)発明者 西川 秀美  
東京都福生市大字熊川1642番地26 応用光  
研工業株式会社内